UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

SULFONACION DE ACEITE DE CACAHUANANCHE

TESIS

QUE PRESENTA PARA SU
EXAMEN PROFESIONAL DE

QUIMICO

ERNESTO OLASCOAGA PLIEGO

MEXICO, D. F.
1946

A LA MEMORIA DE MIS
QUERIDOS PADRES.

CON CARIÑO A MIS HERMANOS.

CON MI AFECTO A MIS TIOS,
MAESTROS Y AMIGOS.

HACIENDO PATENTE MI AGRADECIMIENTO, POR LA AYUDA QUE ME IMPARTIERON PARA EL LOGRO DEL PRESENTE TRABAJO, A LOS SEÑORES PROFESORES:

QUIMICO TECNICO RAFAEL ILLESCAS F.

Y

QUIMICO ALFONSO GRAF G.

CAPITULOS:

I.-INTRODUCCION

En el presente trabajo se pretende resolver el problema de la sulfonación del aceite de Cacahuananche; teniendo además como objeto encontrar otro producto sulfonado que pueda ser empleado en la industria, tanto en la Téxtil como en la de Curtiduría, considerando la utilidad que dichos productos ofrecen, debido a sus propiedades emulsificantes, penetrantes y detergentes.

Como el aceite de cacahuananche es aún poco aprovechado en nuestra industria y teniendo en cuenta la abundancia de la materia prima, se trata de encontrar su aprovechamiento una vez sulfonado y de esta manera tener un producto útil partiendo de una materia que nos ofrece la naturaleza.

La importancia que los productos sulfonados tienen actualmente ha sido lograda gracias al constante estudio que sobre ellos se ha hecho desde hace más de un siglo.

Así, ya en 1831 Fremy estudiaba el efecto del ácido sulfúrico sobre el ácido oleico y sobre los aceites de olivo y de almendra.

Se puede decir que A. Runge, en 1834, fue el fundador del moderno Aceite Rojo Turco, pues fue el primero en preparar aceite de olivo sulfonado, usándolo como mordente en el teñido del rojo calicó.

Con la preparación de varios productos del aceite de ricino, comienza en 1875 el siguiente desarrollo de tales productos sulfonados.

Se observaba que el aceite de ricino sulfonado ordinario era muy inestable a la resistencia del efecto precipitante de las sales de calcio y de los ácidos minerales diluidos. Algunos investigadores, tales como Stockhausen y Traiser, neutralizaron con un ligero exceso de álcali el aceite de ricino sulfonado y en caliente, formando de esta manera lo que se llama "Jabón Monopol" que subsana en estas condiciones dicha inestabilidad.

La incorporación de solventes volátiles a los aceites sulfonados fue debido al estudio que hizo Stockhausen, en 1904, sobre la producción de un compuesto soluble para eliminar las manchas aceitosas de los textiles; este investigador incorporó tetracloruro de carbono a su producto.

Se usaron también: nafta, benceno, aguarrás y tricloroetileno.

Desde entonces la sulfonación del aceite de ricino ha sido objeto de numerosas investigaciones. Entre ellas tenemos la de Grün y Woldenburg que estudiaron las reacciones que se verifican cuando los ácidos sulfúrico y clorosulfónico actúan sobre el ácido ricinoleico y metil ricinoleato.

En 1911, Grün, describió la preparación de un aceite de ricino sulfonado conteniendo un alto porcentaje de anhidrido sulfúrico combinado, por acción del ácido clorosulfónico sobre el aceite de ricino, en presencia de un solvente.

Además se hacían pruebas para sulfonar muchos otros aceites. Así, en 1892, se encontró que eran posibles de sulfonar los aceites de olivo, almendra, de la semilla de la uva, del maíz y de la semilla del algodón.

La fundación de la industria en el ramo de los alcoholes grasos, fue debida a E. V. Cockenhausen, ya que en 1897 refirió la conversión de los alcoholes cetílico y cerílico en sus ésteres sulfúricos.

Twitchell en el año 1899, describió su importante descubrimiento acerca de la preparación de los ácidos sulfónicos aromático-alifáticos y dió al benceno como ejemplo.

Hurst, en 1904, observó que los aceites minerales, los aceites de algodón, de maíz y de trementina, se mezclaban algunas veces con el aceite de ricino antes de la sulfonación, pero ésto daba productos inferiores.

El estudio de la sulfonación del aceite de colza fue hecho por F. Erban y A. Mebus en 1907; el producto cambiaba del color amarillo al café obscuro y daba emulsiones o soluciones según el grado de sulfonación. Desafortunadamente las fibras textiles tratadas con este aceite cuando se blanquean al sol, se coloran de amarillo y, por lo tanto, Paulmeyer experimentó con aceite de coco, pero no obtuvo productos completamente solubles.

F. Erban y A. Mebus estudiaron también la sulfonación del aceite de pescado, pero su uso en la Industria Téxtil fue limitado debido, tanto a su color obscuro, como a su olor desagradable.

Herbig mencionó la sulfonación de otros aceites que contienen una considerable proporción de ácidos grasos no saturados. Se encontró que el aceite de linaza era inadecuado para la preparación de los aceites Rojo Turco debido a que se sulfonaba muy vigorosamente.

Posteriormente se hicieron muchos progresos y desde 1910 han encontrado considerable aplicación en el comercio del cuero los aceites de animales marinos, tales como los de bacalao, arenque, tiburón, sardina, ballena; también los de animales terrestres, como el aceite de manitas.

Con el estudio de la sulfonación de grasas pesadas derivadas de la hidrogenación parcial de los aceites de bacalao y de manitas, Levinstein abre en 1914 un nuevo campo en este ramo.

Desde 1925 se ha desenvuelto una gran actividad en la preparación de los tipos más estables de compuestos sulfonados y los métodos varían según el uso al que se les destina.

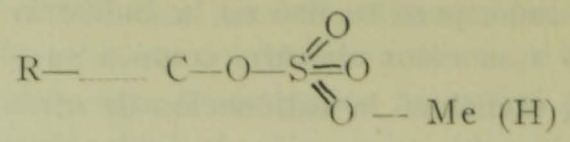
Se tiene una idea de la importancia de estos compuestos atendiendo a que A. van der Werth y F. Müller mencionan cerca de ochocientas patentes, con la sulfonación de aceites y ácidos grasos, substancias aromáticas, aceites minerales y sus derivados.

Es evidente que los diferentes materiales reaccionen de distinta manera con el ácido sulfúrico y es necesario conocer las condiciones de trabajo más favorables para la preparación de productos sulfonados capaces para el uso a que se destinan. Estas incluyen la cantidad concentración, temperatura y tiempo de reacción, así como los métodos de lavado y neutralización.

Los ésteres de ácidos grasos del ácido sulfúrico que se obtienen por la sulfonación de grasas de cadena abierta no saturadas o que contengan grupos hidroxílicos, deben separarse estrictamente de los llamados "sulfonatos", cuyas sales corresponden a los verdaderos ácidos sulfónicos (C-sulfonatos).

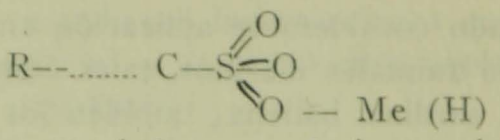
En los primeros, el azufre no está directamente ligado con un átomo de carbono de la molécula del radical, sino es un puente de oxígeno el que lo une, por lo que también se nombran O-sulfonatos y, generalmente, ácidos sulfúricos alquil etéreos.

Por lo tanto, la siguiente fórmula:



representará un ácido sulfúrico graso metálico, es decir, ester graso sulfúrico, sal metálica de un aceite o sulfonato graso alcohólico, sulfato alquílico, O—sulfonato, éter alquil sulfúrico.

Y la fórmula:



representará un sulfonato verdadero, es decir, un ácido sulfónico, alquil sulfonato metálico, C-sulfonato.

Se encuentra a menudo, en la literatura científica, que los sulfonatos grasos de aceites y grasas de peso molecular elevado se designan como sulfatos alquílicos. Esta expresión es debida a la configuración -SO4Me efectivamente correcta. Entonces se habla de:

dodecil sulfato de sodio $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (Sulfonato del alcohol dodecílico).

cetil (hexadecil) sulfato de sodio: $C_{16}H_{33}SO_4Na$ que es el sulfonato del alcohol cetílico.

Las sales correspondientes de ácidos sulfónicos verdaderos son:

dodecil sulfonato de sodio: $C_{12}H_{25}SO_3Na$

cetil sulfonato de sodio: $C_{16}H_{33}SO_3Na$

Los grupos —O—SO3Me— y —SO3Me— pueden tener diversas posiciones con respecto a la cadena central. Si estos grupos se encuentran al final de los restos alquílicos de peso molecular elevado, se expresan como "finales" o "externos". Si se encuentran en la cadena principal, más al centro, se habla de grupos "internos". Estos dos grupos se denominan respectivamente grupo éster del ácido sulfúrico y grupo del ácido sulfónico.

Los aceites sulfonados o sulfonatos de aceite son siempre internos, los sulfonatos de alcoholes grasos saturados son siempre ésteres grasos sulfúricos externos y los sulfonatos de alcoholes grasos no saturados dan lugar a ésteres grasos sulfúricos mixtos, es decir, externos e internos.

II.-ESTUDIO DE LA MATERIA PRIMA

1.—**Generalidades.**—El Aceite de Cacahuananche se extrae de las semillas que produce el árbol del mismo nombre. Su nombre deriva de cacahua, cacao, nantli, madre y tzintli, expresión de diminutivo: madre del cacao.

El nombre científico de Cacahuananche es: Licanea arborea Seem.

Es un árbol que se desarrolla con mucho vigor en tierra caliente, principalmente en los Estados de Guerrero, Morelos, Michoacán, etc., y también en la América Central.

La parte experimental del presente trabajo se efectuó sobre el que proviene de Iguala, Estado de Guerrero, y es del que utiliza "Pinturas Morlac" para la fabricación de barnices.

Se le conoce además con los siguientes nombres vulgares: "cacahuanantzin", "querendal", (Mich); "totopostle", "palo de fraile", (Oax.); "cacao volador", (Tab.)

2.—**Extracción.**—Según los métodos de extracción, el aceite de cacahuananche presenta un aspecto variable.

Cuando se efectúa por presión y habiendo separado la cáscara, es de color blanco sucio; cuando por presión, sin alcanzar el fruto su completa madurez y conservando la cáscara, es de color verdoso.

La extracción tratando las semillas por los disolventes, produce un aceite de color claro.

Al contacto del aire, se enrancia con mucha facilidad, siendo entonces su olor muy desagradable; absorbe rápidamente el oxígeno.

Los principales disolventes de la grasa del Cacahuananche son el éter, la bencina y el sulfuro de carbono.

La almendra previamente triturada, bajo la acción del éter anhidro o el sulfuro de carbono, hasta el agotamiento, da un rendimiento de 70% en grasa, por término medio. Para este resultado es necesario separar la cáscara, operación que no ofrece dificultades cuando el fruto está bien seco y maduro. La relación entre el grano y el pericarpio es de 48 y 52 respectivamente, por lo que el rendimiento viene a ser de 36% del peso total, que bajaría hasta 30% usando otros procedimientos de extracción no siendo el de disolventes.

3.—**Principales usos.**—De la grasa puede extraerse un ácido graso cuyo punto de fusión es de 88°C y que es propio para la fabricación de velas.

Su empleo como barniz impermeable se obtiene por la acción del ácido hiponítrico sobre la misma grasa, que de esta manera se transforma en una masa dorada y adhesiva, la cual lavada da un cuerpo elástico semejante al caucho, muy soluble en el éter.

Puede emplearse mezclada con otras grasas para la fabricación de jabones, lubricantes, engrasado de pieles, etc.

La madera del árbol de Cacahuananche es durable y útil en construcciones. Se sabe que también contiene grasa.

En nuestro país existe además de la Licanea arbórea la L. platypus en Oaxaca y la L. retifolia en Guerrero.

Las características del Aceite de Cacahuananche obtenidas de frutos mexicanos son (Jamieson).

Punto de fusión	34-39° C
Densidad a 20° C	0.971
Indice de refracción a 25° C	1.5163
Indice de saponificación	183,3
Indice de iodo (Wijs 1 hr)	153.0
Indice Dieno (Ellis-Jones)	60.9
Materia insaponificable	0.5%
Indice de acidez	0.5

El porcentaje de ácidos grasos en el aceite es:

Licánico	70.3%
Linoléico	7.3 „
Oléico	5.2 „
Elaeosteárico	1.5 „
Acidos saturados	11.1 „

Las pruebas prácticas hechas en el laboratorio con el aceite de Cacahuananche en estudio son las siguientes:

a).—Punto de fusión.—35.5º C.

Este dato es el promedio de varias temperaturas de fusión, determinadas por medio de tubos capilares en baño de ácido sulfúrico y por el sistema de la gota de grasa sobre laminilla de cristal..

b).—Densidad.—0.9879.

Para esta determinación se utilizó el picnómetro y operando a 85ºC, siguiendo la técnica que a continuación se expone: el picnómetro, previamente secado y pesado, se llena de agua destilada y hervida; se coloca en un vaso con agua y se le lleva a la temperatura indicada, al cabo de 30 minutos se afora con el tapón, se saca del baño, se seca el exterior y se deja enfriar; después se pesa y se repite la misma operación llenándolo con aceite. La relación del peso de la grasa al del agua, será la densidad de la grasa.

c).—Indice de refracción.—1.5200 a 40º C.

El índice de refracción es el grado de desviación que sufre un rayo de luz que pasa de un medio transparente a otro. Esta propiedad, que también poseen las grasas y aceites, es algunas veces útil en conección con su identificación o para determinar su pureza.

El índice de refracción es determinado más convenientemente, por su lectura directa, en el refractómetro de Abbe; la temperatura es controlada en los prismas.

Las lecturas para aceites pueden hacerse a 20-25 grados centígrados y para las grasas a 40; a menos que tengan un punto más alto de fusión, puede emplearse una temperatura de 60º C o más.

d).—Indice de Saponificación.—189.3.

El índice de saponificación, que también se llama Número de Koettstorfer, se define como el número de miligramos de KOH requeridos para saponificar un gramo de grasa o aceite.

El fundamento del método seguido es la reacción de descomposición de los glicéridos que contiene el aceite bajo la influencia de una solución alcalina.

Las soluciones empleadas para esta determinación fueron las siguientes:

1.—Una solución de NaOH aproximadamente 0.5 N, alcohólica.

2.—Una solución de H_2SO_4 1N (F=1.000).

3.—Una solución alcohólica de fenolftaleina al 1%.

Determinación.—A unos 5 g del aceite se añaden 50 cc. de la solución alcalina y se hierve a reflujo durante una hora; se titula después con la solución de ácido sulfúrico el exceso de solución de NaOH, empleando fenolftaleina como indicador. En la misma forma se hace la titulación de un testigo.

Cálculos:—

g de aceite	cc de H_2SO_4 1N
5.0826	5.80
5.1301	5.72
Testigo	23.02

m.e. KOH =0.056

$$\frac{(23.02 - 5.8)\ 0.056}{5.0826}\ 1000 = 189.7$$

$$\frac{(23.02 - 5.72)\ 56}{5.1301} = 188.9$$

189.3

Por lo tanto, 189.3 mg de KOH son necesarios para saponificar un gramo de aceite de cacahuananche.

e).—**Indice de iodo**=153.8.

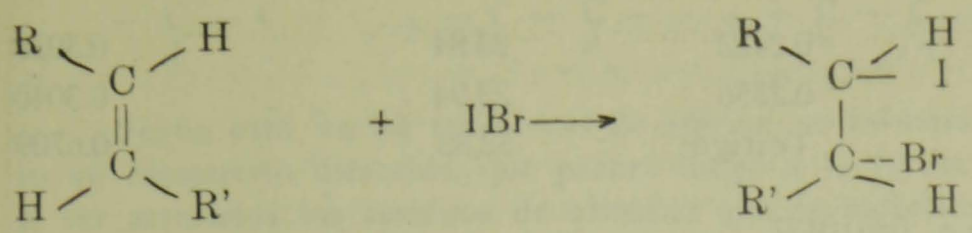
El índice de iodo se define como el número de gramos de iodo absorbidos por 100 gramos de grasa, u otra sustancia.

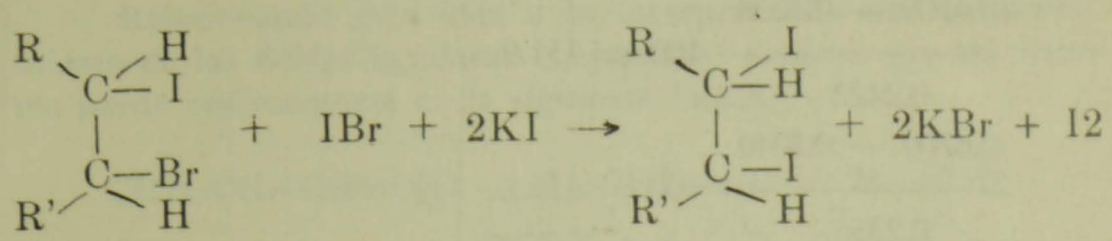
El índice de iodo de un aceite, indica la clase a que pertenece. Los aceites que tienen un índice de iodo abajo de 100, se pueden considerar como pertenecientes a la clase de los no secantes. Indices de iodo de 100 a 130, indican aceites semisecantes y, arriba de 130, aceites secantes. A esta última clase pertenece el aceite que se estudia.

El método seguido fue el de Hanus. Su fundamento es la reacción de adición a la doble ligadura del compuesto IBr, en presencia de una solución de KI.

Las reacciones que se efectúan son las siguientes:

$$I_2 + Br_2 \longrightarrow 2\ BrI$$





Las soluciones empleadas en esta determinación fueron las siguientes:

Solución Hanus.—Se prepara disolviendo una determinada cantidad de I en ácido acético glacial y añadiendo tal cantidad de solución de Br y ácido acético, que duplique el contenido de halógeno inicial. La concentración propia para esta solución es de 13.2 g de I por litro.

Solución de KI al 15%.

Solución de $Na_2S_2O_3$ 0.1N.

Solución de almidón al 0.2%.

Determinación.—Se disuelven en 15 cc. de $CHCl_3$ al rededor de 0.2 g del aceite. Se añaden 25 cc. de la solución Hanus (el exceso de I debe ser de 50 a 60% de la cantidad añadida, esto es, de 100 a 150% de la cantidad absorbida por la porción tomada para el análisis).

Se deja reposar durante 30 minutos en un lugar oscuro y después se añaden 15 cc. de la solución de KI y 75 cc. de agua. Se mezcla y se titula la solución de I con la de tiosulfato, agitando con rotación constante hasta que desaparezca el color rojo de la solución; se agrega un cc. de la solución de almidón y se continúa la titulación, lentamente, hasta que desaparezca el color azul. En la misma forma se hace la titulación de un testigo.

Cálculos:—

g de aceite	cc. de $Na_2S_2O_3$ 0.1N	g de I
0.2422	23.84	0.3028
0.2356	23.94	0.3040
Testigo	52.83	0.6709

m.e. I=0.0127

$$\frac{0.6709 - 0.3028}{0.2422} \; 100 = 151.9$$

$$\frac{0.6709 - 0.3040}{0.2356} \; 100 = 155.7$$

$$153.8$$

Este último dato indica que 100 g del aceite de cacahuananche absorberán 153.8 g de iodo.

f).—**Indice de dieno.** = 61.86.

El índice de dieno se expresa en términos de iodo equivalente al anhidrido maléico usado por un gramo de la muestra, se calcula usando la siguiente ecuación:

$$\text{Indice de dieno} = 6.346 \frac{b - a}{w}$$

en la cual:

a = cc. de sol. O.5N de NaOH usados en la titulación del exceso de anhidrido maléico.

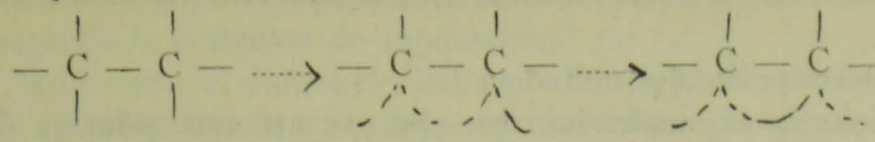
b = cc. de la misma solución de sosa, usados en la titulación de los testigos.

w = peso en gramos del aceite.

Fundamento del método.

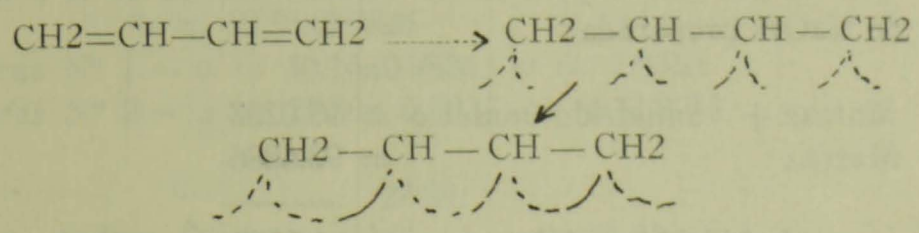
En la "Teoría de las valencias parciales" establecida por Jahannes Thiele en 1899, se basa este método. Según esta teoría: al formarse una doble ligadura, la capacidad de saturación no in-

terviene íntegra, sino que en cada uno de los átomos de carbono en que se halla la doble ligadura, quedan restos de afinidad que son los que intervienen primero en las reacciones de adición:



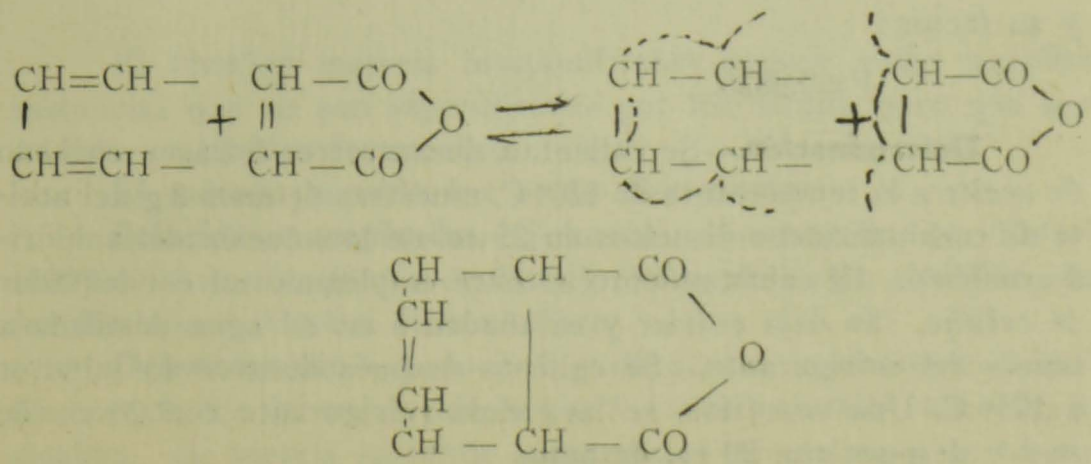
Según esto, en las reacciones de adición, se formará primero un compuesto inestable, que pasará luego a la forma estable al ser saturados los residuos de afinidad que se hallaban unidos entre sí.

Relacionando esta idea a la interpretación del comportamiento de las dobles ligaduras conjugadas, se tiene que tal sistema puede representarse en la siguiente forma:



Según ésto, en un sistema conjugado de dobles ligaduras los únicos lugares que conservan afinidades libres y que son inmediatamente aptos a la adición, son los extremos. Cuando éstos se saturan, se produce la emigración de una doble ligadura hacia el centro del primitivo sistema conjugado.

Aplicando lo anterior, a la reacción del anhidrido maléico con las dobles ligaduras conjugadas, que contienen dos de los ácidos grasos presentes en el aceite de cacahuananche, se tiene:



El exceso de anhidrido maléico se transforma después de la reacción en ácido maléico, por medio de adición de agua y se titula con una solución alcalina, empleando fenolftaleina como indicador.

Descripción del método:

Soluciones empleadas: a).—Se preparó una solución de anhidrido maléico en tolueno, aproximadamente al 6%.

b).—Se preparó una solución 0.5 N de NaOH y se estandarizó con ácido maléico puro, de la siguiente manera:

Se disuelven en un litro de agua, aproximadamente 20 g de NaOH sólida. Con esta solución se titula una cantidad exactamente pesada de anhidrido maléico puro y disuelto en agua, empleando fenolftaleina como indicador.

Cálculo del factor y de la normalidad exacta de la solución 0.5 N de NaOH preparada:

Matraz + anhidrido maléico	=	95.0233
Matraz	=	93.6886
Anhidrido maléico	=	1.3347 g

cc. solución de NaOH para titularlos = 55.1.

P. M. del anhidrido maléico = 98.

Por lo tanto, la normalidad exacta de la solución de NaOH, es:

$$xN = \frac{1.3347 x 2 x 1000}{55.1 x 98} = 0.4913$$

y su factor:

F=0.9826.

Determinación.—Se calientan durante tres horas y en baño de aceite a la temperatura de 120º C. muestras de unos 3 g del aceite de cacahuananche disueltos en 25 cc. de la solución del anhidrido maléico. El calentamiento se hace empleando un condensador de reflujo. Se deja enfriar y se añaden 5 cc. de agua destilada a través del refrigerante. Se calienta después durante 15 minutos a 105º C. Una vez fríos, se lava cada refrigerante con 20 cc. de éter y después con 20 cc. de agua.

Se pasan las soluciones a embudos de separación, lavando cada frasco con 20 cc. de éter, usados en tres porciones y después tres veces con agua, en porciones de 8 cc. añadiendo los lavados a los respectivos embudos de separación.

Se mezcla el contenido del embudo en cada caso, por rotación y agitación suave. Se deja reposar hasta que se separen las capas. Se lavan dos veces las soluciones no acuosas con porciones de 25 cc. de agua destilada, añadiéndolas a los frascos de titulación.

Finalmente se titula con la solución de NaOH, empleando fenolftaleina como indicador.

Cálculos:

b = 58.55x0.9826

Matraz Nº 1.— a = 30.16x0.9826; w = 2.8610

Matraz Nº 2.— a = 29.30x 0.9826; w = 2.8975

$$(1)\ \text{Indice Dieno} = 6.346 \frac{27.89}{2.861} = 61.91$$

$$(2)\ \text{Indice Dieno} = 6.346 \frac{28.80}{2.8975} = 61.80$$

61.86

Materia Insaponificable =0.41%.

El término materia insaponificable incluye todas aquellas sustancias que no son saponificadas por los álcalis, pero que son solubles en el éter de petróleo.

El método seguido fue el de Kerr-Sorber.

Soluciones empleadas.—Solución concentrada de NaOH (100%). Solución diluída de NaOH (1%). Solución alcohólica de fenolftaleína. Alcohol etílico. Eter.

Determinación.—A unos 5 g de aceite, exactamente pesados, se añaden 30 cc. de alcohol y 5 cc. de solución concentrada alcalina. Se mezcla agitando rápidamente el matraz y se hierve

a reflujo durante 40 minutos. Se deja enfriar y se añaden 50 cc. de éter, se pasa a un embudo de separación, añadiendo a éste los lavados con éter y solución alcalina diluída que se le hacen al frasco de saponificación. Se deja reposar y se separa la solución jabonosa. La solución etérea se lava varias veces con agua hasta eliminar todo el álcali. Finalmente se destila la solución etérea y el residuo se seca a 100-105º C, pesándolo después.

$$\text{Materia insaponificable} = \frac{0.0198}{4.8365} \; 100 = 0.41\%.$$

Indice de acidez = 1.42.

En % de ácido oléico = 0.7.

El índice de acidez es la medida de los ácidos grasos libres y se define como el número de miligramos de KOH requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de sustancia.

Soluciones empleadas:

a).—Se utilizó una solución 0.1N de NaOH, cuyo factor era: F=1.0000.

b).—Se neutralizaron 110 cc. de alcohol etílico de 95%, con la anterior solución y empleando fenolftaleína como indicador.

Determinación.—Se añadieron 50 cc. de alcohol neutro a cada una de las muestras de aceite; se calentó durante 10 minutos en baño maría y se tituló después con la solución de NaOH.

Cálculos:

g aceite	cc. NaOH 0.1N	mg KOH
10.05	2.52	14.1
10.20	2.60	14.6

(1) $\frac{14.1}{10.05} = 1.40.$

(2) $\frac{14.6}{10.20} = 1.43$

1.42

Los ácidos grasos libres son aún comúnmente dados en el comercio como el por ciento de ácido oléico (en por ciento de ácido palmítico para el aceite de palma y de ácido butírico para el aceite de coco); aunque se ha dicho que los ácidos grasos libres de un aceite dado contienen ácidos saturados y no saturados casi en las mismas proporciones como en los glicéridos.

Los valores del índice de acidez obtenidos en por ciento de ácido oléico, son los siguientes:

(1) $$\frac{2.52 \times 0.028}{10.05} 100 = 0.7\%.$$

(2) $$\frac{2.6 \times 0.028}{10.2} 100 = \frac{0.71\%}{0.7}.$$

En resumen, las características del aceite de cacahuananche en estudio, son las siguientes:

Punto de fusión	35.5º C.
Densidad	0.9879
Indice de refracción	1.5200
Indice de saponificación	189.3
Indice de iodo (Hanus).	153.8
Indice Dieno (Ellis-Jones).	61.86
Materia Insaponificable	0.41%
Indice de acidez	1.42

Comparando estos datos con los encontrados en la literatura se deduce que, tanto los ácidos grasos, como el porcentaje de los mismos en este aceite, deben ser muy semejantes a los anotados en este mismo capítulo anteriormente.

III.-OBTENCION DEL ACEITE DE CACAHUANANCHE SULFONADO

El aceite de cacahuananche es un aceite de origen vegetal y se sabe que, tanto los aceites de origen vegetal, como los de origen animal, están constituídos principalmente de un tipo de molécula triglicérido, conteniendo diferentes ácidos grasos, siendo los más comunes: palmítico, esteárico y oléico. En este caso, el principal, es el ácido licánico.

Además, contienen: 1º—Varias cantidades de ácidos grasos libres, según sea el método de separación. 2º—Pequeñas cantidadades de impurezas, debido al método de preparación, las que a menudo dan un olor y color característico al aceite y en la sulfonación pueden reaccionar con el ácido sulfúrico. 3º—Un bajo porcentaje de materia insaponificable, que consiste en esteroles, alcoholes aromáticos e hidrocarburos no saturados.

Recurriendo al análisis del aceite de cacahuananche, se ve que el ácido graso que contiene en mayor proporción, es el licánico.

Este ácido tiene un sistema de tres dobles ligaduras conjugadas y además un agrupamiento cetónico; siendo el único ácido cetónico conocido, dentro de la serie de los ácidos grasos.

Las características de este ácido son:

Peso molecular — 292.45 ($C_{18}H_{28}O_3$)

Punto de fusión — 74-75º C.

Indice de iodo — 260.4 (173.6 para dos dobles ligaduras).

Brown y Farmer encontraron que el ácido a-licánico es el ácido 4 keto Δ 9:10:11:12:13: 14 octadecatrienoico:

$CH_3(CH_2)_3(CH{=}CH)_3(CH_2)_4\ CO\ (CH_2)\ 2COOH$

Estos investigadores prepararon los semicarbazones de los alfa y beta ácidos. El semicarbazón del α -ácido, que funde a 110-111º C., cuando se hierve en alcohol durante corto tiempo, cambia a una sustancia que funde a 127º C., de naturaleza desconocida. El semicarbazón del β -ácido, funde a 138º C.

El ácido α -licánico, bajo la acción de la luz y en presencia de pequeñas cantidades de I o S, forma el ácido β -licánico, que funde a 99.5º C.

La estructura del ácido licánico ha sido establecida por oxidación experimental del ácido 4 ketoesteárico; este ácido tiene un punto de fusión de 96.5º C y es el primer producto principal de hidrogenación del ácido licánico.

El sistema de tres dobles ligaduras conjugadas es importante en relación a la sulfonación, ya que se ha observado recurriendo a la determinación del índice de iodo, que el primer paso se completa en pocos minutos, el segundo en hora y media y el tercero en varios días.

Recurriendo a la literatura se ha encontrado que, en los métodos de sulfonación, los principales agentes sulfonantes son los siguientes:

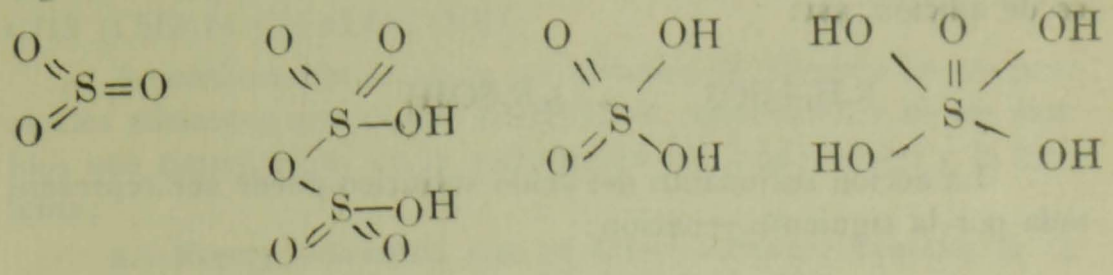
1º—Acido sulfúrico.
2º—Solución de SO3 en 100% de H2SO4.
3º—SO3.
4º—Sulfatos ácidos y polisulfatos.
5º—Acido clorosulfónico.
6º—SO2.
7º—Sulfitos y sulfitos ácidos.
8º—Hidrosulfitos.
9º—Acido N-piridin sulfónico.
10º—Acidos amino sulfónicos.

La preferencia por determinado agente y el empleo técnico, serán regidos por factores, tales como las propiedades químicas y físicas de los compuestos orgánicos, así como por los métodos económicos de compentecia.

ESTUDIO QUIMICO DE LA SULFONACION

En el proceso de la sulfonación, el comportamiento químico del ácido sulfúrico es ampliamente condicionado por su poder de deshidratación.

El SO3 forma un número de hidratos bien definidos con el agua; siendo los principales que caen dentro de la categoría de agentes sulfonantes los siguientes:



Acido pirosulfúrico. Monohidrato. H2SO4 Dihidrato H2SO4.H2O

Los tri y pentahidratos del SO3 son también conocidos, y su gran afinidad por el agua es evidente por su higroscopicidad y su eficacia como agente deshidratante en la separación de los elementos en el agua, de sustancias inorgánicas y orgánicas.

Los hidratos del ánhidrido sulfúrico existen a bajas temperaturas como compuestos cristalinos definidos y se descomponen con la elevación de temperatura, con más o menos facilidad, en SO3 y H2O.

En su forma ordinaria presentan todas las propiedades de las soluciones sencillas y se supone que entre el SO3 y el H2O existen una serie consecutiva de líquidos o soluciones homogéneas, entre las cuales se distinguen hidratos definidos. En otras palabras, el término "ácido sulfúrico", es el nombre genérico de una serie de soluciones de SO3 en agua, algunas de las cuales son hidratos químicos del SO3 y la mayoría son soluciones del gas en concentraciones convenientes para su uso.

Cuando se mezcla H2SO4 y agua, se eleva considerablemente la temperatura. La experiencia ha demostrado que la actividad del ácido sulfúrico como un agente sulfonante es directamente proporcional a su concentración y ésta rige el calor de la solución y la capacidad de retirar los elementos del agua de otros compuestos químicos.

El vapor de ácido sulfúrico es completamente disociado en agua y SO_3 a 450° C. A temperaturas ordinarias no obstante, el gas es más o menos limitado como hidratos; esta unión viene a ser más débil con el aumento de la temperatura. Estas propiedades del ácido sulfúrico conducen a creer que el SO_3 disuelto o combinado con H_2SO_4, puede ser el verdadero agente sulfonante.

Se sabe que el SO_3, líquido o gaseoso, puede ser empleado en la preparación de ácidos sulfónicos, el proceso esencialmente es de adición, así:

$$R.H + SO_3 \longrightarrow R.SO_3H$$

La acción sulfonante del ácido sulfúrico puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$R.H + HO\diagdown HO\text{-}SO_2 \longrightarrow R.SO_2OH + H_2O.$$

El agua es un subproducto y se sabe que, aumentando la concentración del agua, disminuye el valor de la sulfonación. La concentración ácida crítica no es la misma para todas las sulfonaciones, depende de la reacción del compuesto orgánico con el H_2SO_4; y esta característica está en relación con el tipo, estructura y sustituyentes presentes en el compuesto.

Las principales reacciones que tienen lugar en la sulfonación, relacionadas al contenido de ácidos grasos presentes en el aceite de cacahuananche, son las siguientes:

1.—Acidos saturados y sus glicéridos.

La cantidad de ácidos grasos saturados que se ha encontrado en este aceite alcanza un valor de 11.1%.

Se acepta generalmente que el H_2SO_4 no tiene acción sobre los ácidos grasos saturados, ya que no contienen dobles ligaduras, pero reaccionan con los hidroxiácidos saturados y puede descomponer los ácidos grasos saturados bajo ciertas condiciones.

L. G. Radcliffe y S. Medofski, demostraron que los ácidos palmítico y mirístico, son inafectables por el ácido sulfúrico.

Herbig consideró que: "la acción del ácido sulfúrico consiste en su adición al ácido oléico (en varios aceites usados para la preparación de aceites Rojo Turco, con excepción del aceite de

ricino). Los ácidos saturados y sus glicéridos, no tienen importancia para la producción de aceite Rojo Turco".

2.—Acidos no saturados con una doble ligadura y sus glicéridos.

El ácido oléico, que forma parte del aceite de cacahuananche en la proporción de 5.2%, es el único ácido no saturado con una doble ligadura que en él se ha encontrado. Su fórmula es: $CH_3\ (CH_2)_{14}\ CH{=}CH.COOH$.

A continuación se anota un resumen de algunos de los principales adelantos que se han hecho en el conocimiento de los cambios que tienen lugar en la sulfonación del ácido oléico y la trioleína:

a.—Fremy demostró que el ácido sulfúrico causaba la saponifación de la oleína y la convertía en ácido oléico.

b.—Müller-Jacobs, supusieron que el ácido sulfúrico oxidaba al ácido oléico y al aceite de oliva, con la producción de SO_2. Más tarde consideraron que se formaba un ácido oléico sulfonado $C_{17}H_{32}(SO_3H)COOH$, dando un 27% de H_2SO_4 en descomposición.

c.—Liechti y Suida, pensaban que el desprendimiento del SO_2 era un acompañante necesario de la sulfonación y suponían la formación del ácido oxi-oléico:

$$C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + H_2O + C_{18}H_{34}O_3.$$

d.—Sabanejeff supuso la formación de un ácido hidroxiesteárico sulfónico: $C_{17}H_{33}(OH)(COOH)SO_3H$.

e.—Saytzeff y Geitel, independientemente, aislaron el hidroxiácido que se forma en la sulfonación del ácido oléico.

Geitel observó la formación de la esterolactona: ($C_{15}H_{31}.CH.OCH_2CO$) cuando el ácido oléico sulfonado era tratado con agua.

Saytzeff, en 1898, supuso que la reacción principal en frío, era la siguiente:

$$C_{15}H_{31}CH{=}CH.COOH + H_2SO_4 \longrightarrow C_{15}H_{31}CH(OSO_2OH)CH_2COOH$$

f.—Benedict y Ulzer manifestaron la formación de un producto de adición del H_2SO_4: $C_{18}H_{35}(OSO_2OH)O_2$, comparando la facilidad de saponificación de su éster con la estabilidad de los correspondientes sulfoácidos.

Consideraron que la porción sulfonada era un éster sulfúrico del ácido hidroxiesteárico; en tanto que la no sulfonada consistía de ácido hidroxiesteárico, sus anhidridos y ácido oléico no afectado.

g.—Lewkowitsch estudió la sulfonación del ácido oléico y encontró que el índice de iodo de los ácidos grasos separados era inferior al del ácido oléico. Consideró que el ácido sulfúrico era asimilado por el ácido oléico tanto como el bromo, con la formación de productos saturados. Pero existe esta importante diferencia: que siendo absorbidos dos grupos diferentes, SO_3H y OH, pueden ser separados dos productos, según que el grupo SO_3H sea asimilado por el átomo de carbono 9 o el 10.

h.—En 1903, Shukoff y Schestakoff demostraron que el ácido formado en la sulfonación del ácido oléico era el 1:10 ácido hidroxiesteárico:

$$CH_3(CH_2)_7CHOH(CH_2)_8COOH$$

i.—W.Fahrion, hizo las siguientes sugestiones:

Reacción con el grupo OH:

$$\begin{array}{l} -\,CH\,- \\ \;\;OH \end{array} + HOSO_2OH \longrightarrow \begin{array}{l} -\,CH\,- \\ O - SO_2OH \end{array} + H_2O.$$

Reacción con el grupo COOH:

$$-\,COOH + HOSO_2OH \longrightarrow -\,CO.OSO_2OH.$$

Reacción con el grupo $-\,C{=}C\,-$

$$-\,HC{=}CH\,- + HOSO_2OH \longrightarrow \begin{array}{l} -\,HC - CH\,- \\ \quad\;\; H \quad OSO_2OH \end{array}$$

j.—C. Riess estudió la influencia de las condiciones de reacción en la sulfonación del ácido oléico, con los resultados siguientes:

A 0º C. la reacción es casi exclusivamente de adición a la doble ligadura, con formación del éster sulfúrico:

$$C_{17}H_{33}COOH + H_2SO_4 \longrightarrow C_{17}H_{34}OSO_2OH.COOH.$$

A 20 C se forma el éster sulfúrico, pero rápidamente se hidroliza a ácido hidroxiesteárico, la mayor parte del cual se convierte en estólido, por condensación del grupo OH de una molécula con el grupo COOH de otra:

$$2R\begin{cases} OSO_2OH \\ COOH \end{cases} \longrightarrow R\begin{cases} OSO_2OH. \\ COO.R.COOH. \end{cases}$$

Otros investigadores han demostrado que sobre 35º C o en presencia de agentes condensantes, como el anhidrido acético, se obtienen compuestos altamente sulfonados conteniendo una considerable proporción de ácidos grasos esterificados, en forma de ésteres sulfónicos.

3.—Acidos no saturados con dos o más dobles ligaduras y sus glicéridos.

El problema de sulfonación es más complicado en el caso de los ácidos que contienen más de una doble ligadura.

Entre los ácidos de este tipo, que intervienen en la constitución del aceite de cacahuananche, se encuentra el ácido linoléico, en la proporción de 7.3%; este ácido tiene un sistema de dos dobles ligaduras aisladas. La explicación del comportamiento del ácido linoléico en la sulfonación es complicada por dos razones: 1º.—Su composición ha sido establecida muy recientemente. Bedford le ha dado la fórmula:

$$CH_3(CH_2)_4CH{=}CH.CH_2.CH{=}CH(CH_2)_7COOH.$$

Hilditch y Vidyarthi han demostrado que la no saturación está en las posiciones 9.10 y 12:13. 2º—La presencia de las dos dobles ligaduras puede complicar el curso de la reacción. Y. Toyama y T. Tsuchiya, han observado que en el caso de la adición de bromo, éste se une preferentemente a la doble ligadura más lejana al grupo COOH y así, puede ser más fácil con el H_2SO_4.

Otro de los ácidos que contiene el aceite de cacahuananche, es el ácido elaeosteárico en la proporción de 1.5%, tiene un sistema de tres dobles ligaduras conjugadas. Su fórmula empírica es: $C_{18}H_{30}O_2$. Su fórmula de constitución:

$$CH_3(CH_2)_3(CH{=}CH)_3(CH_2)_7COOH.$$

El ácido más importante, ya que, como se dijo anteriormente, forma parte del aceite de cacahuananche en la proporción de 70.3%, es el ácido licánico. Las características de este ácido se han anotado al principio del presente capítulo.

ESQUEMA DE LAS PRINCIPALES REACCIONES QUE PUEDEN TENER LUGAR EN EL PROCESO DE LA SULFONACION

Hidrólisis de los glicéridos con la formación de ácidos grasos libres:

El H_2SO_4 actúa como un catalizador, pero el grado de hidrólisis varía con las condiciones de la reacción y la sulfonación puede ocurrir antes, durante o después de la hidrólisis.

$$\begin{array}{lcll} CH_2OOCR_1 & & CH_2OH & R_1COOH \\ | & & | & \\ CH.\,OOCR_2 & +3H_2O \longrightarrow & CH.\,OH & + \; R_2COOH \\ | & & | & \\ CH_2OOCR_3 & & CH_2OH & R_3COOH \end{array}$$

Esterificación de los grupos oxhidrilos (Si están presentes).

$$-CH{=}CH-CH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow -CH{=}CH-CH_2OSO_2OH + H_2O$$

Las dobles ligaduras no son atacadas en los hidroxi-compuestos, hasta que los grupos OH han sido eliminados por esterificación o polimerización. Es, sin embargo, posible proteger el grupo oxhidrilo por acetilación y entonces la reacción tiene lugar en la doble ligadura.

Combinación con cualquiera de las dobles ligaduras dando un éster sulfúrico, el cual parcialmente se hidroliza, formando hidroxiácidos grasos:

$$-CH=CH- + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{H}{-CH}-\underset{OSO_2OH}{CH}-$$

Estos ésteres son inestables y completamente hidrolizados por ebullición con HCl o por largo reposo en solución acuosa, dando hidroxiácidos grasos:

$$\underset{H}{-CH}-\underset{OSO_2OH}{CH-} \longrightarrow \underset{H}{-CH}-\underset{OH}{CH-} + H_2SO_4.$$

Estos hidroxiácidos grasos son muy activos bajo la influencia de condensación del H_2SO_4. Pueden producirse muy complicados ésteres sulfúricos, por ejemplo:

$$C_{15}H_{31}CH=CHCOOH \longrightarrow C_{15}H_{31}\underset{OSO_2OH}{CH}-\underset{H}{CH}-COOH$$

éster sulfúrico.

$$\text{parcialmente} \longrightarrow C_{15}H_{31}CH(OH)CH_2COOH$$

hidroxiácido.

Puede ocurrir una combinación entre el COOH del éster sulfúrico y el OH del hidroxiácido:

$$C_{15}H_{31}\underset{OSO_2OH}{CH}-CH_2-COOH \longrightarrow HOOC-\overset{OH}{CH_2}-CH-C_{15}H_{31}$$

$$HOSO_2O.C_{17}H_{34}COO \longrightarrow HOOC.H_{34}C_{17}$$

$$\downarrow \text{parcialmente}$$

$$C_{17}H_{34}COOH$$
$$|$$
$$OOC.C_{17}H_{34}OH$$

Pueden producirse ésteres sulfúricos aún más complicados; ejemplo:

```
C17H34COOH
|
OOC.C17H34.OOC.C17H34OSO2OH
```

Combinación con cualquiera de las dobles ligaduras, formando ácidos sulfónicos.

```
— CH=CH — ------> —CH — CH —
                   |     |
                   OH   SO3H
```

Los ácidos sulfónicos generalmente no son completamente hidrolizados por los ácidos o álcalis, excepto calentando y bajo presión.

Combinación con el grupo CH2 junto a uno de los grupos no saturados —CH=CH— .

```
R1CH.CH=CH.R2 ------> R1CH.CH=CH.R2
|                     |
H  +  HO.SO3H         SO3H
```

Formación de lactonas, láctidos y estólidos.

Una molécula de hidroxiácido puede perder una molécula de agua, dando una lactona, o un anhidrido interno:

```
R—CH — CH2                R — CH — CH2 + H2O
   |     |                  |     |
  OH    COOH                O — CO
```

Dos moléculas de hidroxiácido pueden condensarse con pérdida de dos moléculas de agua para dar un láctido.

```
  R1 — R2                 O — R1 — R2 — CO
2 |      \  ------>       |                \ + 2 H2O
  OH     COOH             CO— R2 — R1 — O
```

El grupo COOH de un ácido puede reaccionar con el grupo OH de otro ácido, dando un estólido:

```
                                                                  R2
                                                                  /
R1—CH—CH2      R2—CH—CH2      R1—CH—CH2—CH—CH2
   /    \   +     |    |          |    |    /    /
  OH   COOH      OH  COOH ....> OH   CO—O  COOH
```

Una molécula de agua puede eliminarse de dos moléculas de hidroxiácidos, o dos moléculas de agua de tres de ácido y así sucesivamente, dando estólidos complejos, los cuales se saponifican con dificultad.

Formación de productos altamente oxidados, polimerizados o condensados, de constitución desconocida.

Cuando el oxígeno es absorbido por aceites que contienen ácidos grasos no saturados, Morrell y Davis consideran que se forman óxidos intermedios. Estos se polimerizan y todas las moléculas de aceite se unen en una molécula larga, semirígida, dando así una especie de gel o película sólida:

```
—C=C— ....> —C—C— ..... —C—C—      —C—C—
            |  |         |  |        |  |
            O  O         O  O        |  |
            |  |         |  |        |  |
            |  |  .....> O  O  .....> O  O
            |  |         |  |        |  |
—C=C— ..... —C—C— ..... —C—C—      —C—C—
```

Estos son producidos probablemente en la sulfonación en mayor o menor grado, porque algunos aceites contienen constituyentes que son insolubles en agua y en éter de petróleo; pero es conocido muy poco sobre el mecanismo de su formación.

Se considera, generalmente, que tales compuestos que no tienen ni grupos OH, ni dobles ligaduras, no reaccionan con ácido sulfúrico para dar los compuestos sulfonados.

METODOS DE SULFONACION

El proceso típico en los métodos de sulfonación, es el de la preparación del aceite Rojo Turco y cuyo principio consiste en el tratamiento del aceite de ricino con ácido sulfúrico concentrado, de tal manera que los productos obtenidos sean estables y solubles en agua, parcial o completamente.

La operación se lleva a cabo en los siguientes pasos:

1º—Reacción del H_2SO_4 con aceite.—25% en peso de ácido sulfúrico concentrado y puro, se añaden muy lentamente al aceite de ricino, el cual está sometido a una agitación constante. La temperatura se controla y debe mantenerse inferior a 35º C. La reacción es completa cuando el producto resultante es soluble o miscible con el agua.

2º—Lavado con agua, o una solución alcalina, seguida por soluciones de sales inorgánicas, para eliminar el exceso de ácido sulfúrico. Durante el primer lavado se eliminan otros compuestos solubles en agua como la glicerina.

3º—Neutralización parcial con álcali, para que el producto sea completamente soluble en agua.

Algunas veces se omite el lavado y, para ciertos usos, tales como el estampado, se usan los aceites ácidos, los cuales son lavados, pero no neutralizados.

Existen otros agentes de sulfonación:

A.—Con H_2SO_4 en presencia de agentes deshidratantes, tales como el anhidrido acético o cloruro de acetilo.

B.—Con óleum, en presencia de diluyentes.

C.—Con ácido clorosulfónico, para evitar el efecto tumultuoso producido con el agua cuando se usa H_2SO_4.

D.—Con SO_3 o ácido clorosulfónico, en presencia de ácidos orgánicos.

E.—Con ácido sulfoacético.

F.—Sulfonación a bajas temperaturas (0ºC) en presencia de un solvente.

G.—Usando más del 35% de H_2SO_4. A 10-15º C, puede usarse arriba del 100% de ácido.

H.—Introducción del H_2SO_4 en forma de una lluvia muy fina sobre la pasta de compuestos grasos, con agitación.

FACTORES FISICOS Y QUIMICOS QUE DEBEN TENERSE EN CUENTA EN TODA SULFONACION

Concentración del agente sulfonante.
Temperatura de reacción.
Tiempo de reacción.
Agitación.
Catalizadores.

Como se ve más adelante en este mismo capítulo, se fueron variando los diferentes factores para encontrar el método más adecuado para la sulfonación del aceite de cacahuananche.

Las consideraciones generales que pueden hacerse con respecto a estos factores son las siguientes:

Cuando se emplea ácido sulfúrico, se sabe que la reacción se suspende a una concentración definida de SO_3, diferente para cada compuesto.

Un incremento en la temperatura de reacción acelera ambas, la velocidad y el grado de reacción. Ya que con el aumento de la temperatura hay una tendencia a la polisulfonación, las consideraciones prácticas dictaminan el uso de condiciones térmicas y proporciones de reactivos, lo cual produce un mínimo de productos indeseables obtenidos de la reacción. La temperatura de reacción puede también tomar un importante papel en la orientación de los grupos ácido sulfónicos, cuando se trata de compuestos aromáticos.

Teniendo en cuenta que el H_2SO_4 concentrado y el SO_3 ejercen una acción oxidante y que esta característica se acentúa con las altas temperaturas, es recomendable efectuar las sulfonaciones a la temperatura lo más baja posible.

En cuanto a la influencia del tiempo de reacción, puede decirse que, prolongado más allá del período de conversión, se forman impurezas, que aunque en pequeñas cantidades, pueden ser difíciles de eliminar.

Cuando son posibles los cambios o emigraciones intramoleculares, un período prolongado de reacción los favorecerá.

En el proceso de sulfonación, ciertas sustancias tales como los compuestos de mercurio, pueden catalizar la formación de proproductos específicos; ejercen un efecto de orientación, o, acele-

ran la reacción, sin tener influencia en la posición tomada por los grupos ácido sulfónicos, como es el caso de los compuestos del vanadio.

Algunas de las sustancias que han sido empleadas como catalizadores en las sulfonaciones, son las siguientes: 1.— Mercurio y sus sales. 2.—Vanadio, sus óxidos y sus sales. 3.—Carbonatos y sulfatos alcalinos. 4.—Acido bórico.

Los estudios hechos sobre el efecto de los catalizadores en el proceso de la sulfonación, se encuentran en la literatura referidos a los compuestos aromáticos.

Otro factor de vital importancia para una buena sulfonación, es una eficiente agitación, como lo ha demostrado la experiencia.

ESQUEMA GENERAL SOBRE LAS PRACTICAS DE LABORATORIO EFECTUADAS PARA ENCONTRAR EL METODO, POSIBLEMENTE MAS ADECUADO, PARA LA OBTENCION DEL ACEITE DE CACAHUANANCHE SULFONADO

En cada caso se variaron los factores: concentración, temperatura, tiempo de reacción y agitación.

En el lavado, se utilizaron soluciones saturadas de NaCl y de Na2SO4, y en la neutralización, solución al 5% de NaOH.

Como prueba cualitativa se utilizó la de solubilidad en agua, aprovechando esta importante propiedad que tienen las sales de sodio de los aceites sulfonados.

1.—Métodos:

a).—Adición lenta del ácido sobre el aceite.
b).—Adición rápida del ácido sobre el aceite.
c).—Adición lenta del aceite sobre el ácido.
d).—Adición rápida del aceite sobre el ácido.

Agente sulfonante: H2SO4 de 66º Bé.

Datos:

g aceite	% A. S.	Temperatura º C.	Resultado.
25	25	35	Negativa.
25	25	20	Negativa.
25	25	0	Negativa.

Observaciones:—Con más o menos variación, tuvo lugar la carbonización. Se observó desprendimiento de SO_2 y elevación considerable de la temperatura. Se formó una masa elástica de color negro.

2.—Métodos:

a).—Adición lenta de óleum sobre el aceite.

b).—Adición rápida de óleum sobre el aceite.

c).—Métodos (a) y (b) inversamente.

Datos:

g aceite	% A. S.	Temperatura º C.	Resultado.
20	5	35	Negativa.
20	5	20	Negativa.
20	10	0	Negativa.

Observaciones:—La carbonización, el desprendimiento de SO_2 y la elevación de temperatura, fueron mayores que las observadas en los métodos anteriores. En general, el producto obtenido fue una masa negra, carbonizada y seca.

3.—Método.—Reacción del ácido sulfúrico con el aceite disuelto en acetona.

a).—Adición lenta del ácido sobre la solución.

b).—Adición rápida del ácido sobre la solución.

Agente sulfonante: H_2SO_4 de 66º Bé.

Datos:

g aceite	% A. S.	Temperatura º C.	Resultado.
10	50 y 25	21	Negativa
20	50 y 25	0	Negativa.

Observaciones:—El resultado de la reacción, en ambos casos, fue una masa gelatinosa de color café rojizo, durante el lavado con solución saturada de NaCl toda un color negro.

4.—Método.—Reacción del ácido sulfúrico con el aceite disuelto en tetracloruro de carbono.

Agente sufonante: H_2SO_4 de 66º Bé.

Datos:

g aceite	% A. S.	Temperatura	Resultado.
5	20	0	Negativa.

Observaciones:—Agregando lentamente el ácido sobre la solución, se carboniza inmediatamente desde la primera gota.

5.—Método.—Utilizando el éster metílico.

Agente sulfonante: H_2SO_4 de 66º Bé.

a).—Agregando lentamente el éster sobre el ácido.
b).—Agregando rápidamente el éster sobre el ácido.
c).—Inversamente (a) y (b).

Datos:

g éster	% A. S.	Temperatura º C.	Resultado
25	50	—5	Negativa
25	50	0	Negativa.
25	50	20	Negativa.

Observaciones:—El éster metílico, obtenido por alcoholisis del aceite de cacahuananche y el alcohol metílico, es líquido aún a temperaturas cercanas a 0ºC. El resultado de la reacción fue una masa gelatinosa de color café rojizo, la cual, después del lavado con solución saturada de NaCl, presenta un color verde oscuro.

6.—Método.—Reacción con el éster metílico.

Agente sulfonante: Oleum.

a).—Adición lenta del óleum sobre el éster.
b).—Adición rápida del óleum sobre éster.

Datos:

g éster	% A. S.	Temperatura º C.	Resultado
20	25	22	Negativa.
20	10	22	Negativa.
20	25	0	Negativa.

Observaciones:—En general, se forma una masa negra, elástica y dura, que ofrece resistencia a la agitación. No se notó desprendimiento de SO_2. Después de lavar con solución saturada de NaCl, la masa es elástica, suave y de color verde oscuro.

7.—Método.—Sulfonación del aceite empleando un exceso de ácido y dejando reaccionar durante varios días.

Agente sulfonante: H_2SO_4 de 65º Bé.

Datos:

g aceite	% A. S.	Temperatura º C.	
25	250	20 y 0	(1)
25	200	20 y 0	(2)
25	150	20 y 0	(3)
25	100	20 y 0	(4)

Observaciones:—Lavando, y neutralizando parcialmente en cada caso, se encontró que, el método más adecuado para la sulfonación del aceite es el (3), el cual se desarrolla a continuación.

METODO POSIBLEMENTE MAS ADECUADO PARA LA SULFONACION DEL ACEITE DE CACAHUANANCHE

Proceso durante 10 días, en contacto con un exceso de ácido.

Descripción.—Se usó ácido sulfúrico concentrado comercial, en la proporción de 1.5 partes en peso por una parte del aceite por sulfonar. Se llevó a cabo la operación, enfriando el ácido hasta — 3º C, mediante una mezcla frigorífica de hielo y NaCl y añadiendo rápidamente todo el aceite, en su estado sólido y a la temperatura ambiente (21ºC). La agitación se mantuvo constante y en la relación de 60 revoluciones por minuto, por medio de un agitador mecánico. El tiempo de agitación fue de 30 minutos.

Se mantiene sobre la mezcla frigorífica durante 30 minutos más.

Observaciones:—Se formó, lentamente, una masa granulosa negra, finamente dividida. La temperatura máxima fue de 29º C, ascendiendo lentamente hasta este punto, durante los primeros 20 minutos, desde la adición del aceite sobre el ácido; en seguida empieza a descender hasta llegar, después de 10 minutos, a la temperatura de 6º C, en la cual permanece constante durante media hora. Cuando se ha puesto en contacto con el medio ambiente, aumenta lentamente hasta igualar la temperatura atmosférica (20º C) y en ésta permanece constante. Después de dos

horas, agitando en intervalos de 15 minutos, el producto es un líquido homogéneo, espeso y de color negro; en esta forma permanece los siguientes días.

Lavado y neutralización.

Se separaron porciones del producto sulfonado, durante el tiempo indicado y de la siguiente manera:

Diariamente se agitó durante 15 minutos el aceite sulfonado, antes de separar la fracción correspondiente, que se tomó igual al 10% en peso, sobre el producto total.

Se lavó dos veces consecutivas con una solución saturada de NaCl (solución al 25%), enfriando con hielo y después una vez con solución al 5% de la misma sustancia, empleando volúmenes iguales a la porción separada y dejando reposar en cada caso, antes de decantar.

Se neutralizó lentamente el aceite sulfonado, con una solución al 5% de NaOH; siendo completamente soluble cuando su pH tenía un valor de 6, después de añadir unos 30 cc. de dicha solución.

Observaciones durante el lavado y la neutralización:

El color negro, que tenía el aceite inicialmente, cambió durante el lavado a verde oscuro, y en la neutralización, fue tomando un color café oscuro, café claro y finalmente, café rojizo completamente transparente.

PRUEBAS HECHAS EN EL LABORATORIO SOBRE EL ACEITE DE CACAHUANANCHE SULFONADO

Determinación del Indice de iodo a cada una de las porciones separadas:

Aceite sin sulfonar	153.8
„ sulfonado 1er. día	47.6
„ „ 2º „	39.3
„ „ 3er. „	38.0
„ „ 4º „	25.6
„ „ 5º „	16.6
„ „ 6º „	16.4
„ „ 8º „	16.5
„ „ 10º „	16.4

De estos datos se deduce que, el aceite alcanzó su máximo grado de sulfonación el quinto día; los índices de iodo que le siguen pueden considerarse constantes.

Determinación del SO3 orgánicamente combinado.

Se siguió el método gravimétrico. Determinando primero el SO3 total, de la siguiente manera:

Se pesó exactamente una cierta cantidad de aceite y se mezcló con Na2CO3 anhidro, calcinando la mezcla al rojo oscuro. El producto se disolvió en agua destilada, procediendo a la filtración y lavando perfectamente, hasta eliminar los sulfatos del papel filtro. Se trata con HCl hasta acidular y se añade agua de Br. Se hierve la solución y se precipitan los sulfatos, con una solución al 10% de BaCl2. Se filtara, se seca y se calcina.

Cálculos:

Peso crisol + aceite sulfonado	= 16.8442 g
Peso crisol	= 15.5719
Peso del aceite	= 1.2723
Peso crisol + BaSO4 + cenizas	= 9.6566
Peso crisol	= 7.6547
Peso BaSO4 y cenizas	= 2.0019
Peso cenizas papel filtro	= 0.00025
Peso BaSO4	= 2.00165

$$\%\ \mathbf{SO3\ total} = \frac{2.0017 \times 34.3}{1.2727} = 53.9$$

Después se determinó el SO3 libre, como sigue:

Se lavó varias veces una cantidad exactamente pesada del aceite sulfonado, con una solución saturada de NaCl, hasta observar en la última extracción sólo ligerísimas huellas de sulfatos. Se juntaron las soluciones salinas y se precipitaron los sulfatos, en forma usual con BaCl2.

Cálculos:

Peso vaso + aceite sulfonado	= 29.2720
Peso vaso	= 22.7658
Peso del aceite	= 6.5062
Peso crisol + $BaSO_4$ + cenizas	= 22.4906
Peso crisol	= 15.7343
Peso $BaSO_4$ y cenizas	= 6.7563
Peso cenizas papel filtro	= 0.0034
Peso $BaSO_4$	= 6.7529

$$\% \text{ SO libre} = \frac{6.7529 \times 34.3}{6.5062} = 35.6$$

El por ciento de SO_3 orgánicamente combinado, se tiene por diferencia entre el total y el libre; así, se tiene:

% SO_3 orgánicamente combinado = 18.3%.

Determinación del contenido de agua.

Se siguió el método de Dean y Stark; se utilizó xileno como disolvente. La lectura obtenida fue de 2.9 cc. que corresponden a 10 g de aceite. Por lo tanto:

Contenido de agua = 29%.

Determinación de cenizas.

Se siguió el método general. (Wizoeff).

Esta determinación muestra la cantidad total de varias sales presentes en el aceite sulfonado.

Cantidad total = 7.2%.

Determinación de su resistencia a la dureza:

Consiste en determinar la menor cantidad del producto en prueba, con la cual no se precipita jabón cálcico, al tratar con determinada cantidad de agua de 40°A de dureza en presencia de jabón de Marsella.

Método:—Se pone en un tubo de ensayo 5 cc. de una solución de jabón de Marsella (0.5%), se agrega determinada cantidad de una solución al 0.5% de la sal de sodio del aceite sulfonado, se agita y después se agrega agua de 40°A hasta completar 30 cc. Después se agita 3 a 4 veces. Si se precipita jabón cálcico, hay que repetir el ensayo con mayor cantidad del producto en prueba. Si la solución es clara o se pone turbia sin precipitación del jabón cálcico, se repite el ensayo con menor cantidad.

Resultados:

Solución de jabón Marsella	5 cc.
Sol. de la sal de Na del aceite sulfonado	=14.2 cc.
Agua de 40°A de dureza	=10.8 cc.

Determinación de:

Resistencia a los ácidos:

Resiste soluciones al 5% de H_2SO_4 a 60°C.

Resistencia a los álcalis:

Resiste soluciones de 40° Bé. de NaOH en caliente.

Resistencia al NaOCl:

Resiste soluciones al 5% de esta sal.

Las determinaciones correspodientes al poder penetrante y al poder detergente, se incluyen en el siguiente capítulo.

IV.-RENDIMIENTO Y APLICACIONES INDUSTRIALES

Para calcular el rendimiento de sulfonación en el aceite de cacahuananche, se hizo lo siguiente:

1º—Determinación práctica del % de SO3 orgánicamente combinado, según el método especificado en el capítulo anterior. El resultado obtenido fue de 18.3%.

2º—Se tomó en cuenta el porcentaje de cada uno de los ácidos no saturados, en forma de sus triglicéridos, como sigue:

CH3(CH2)3(CH=CH)3(CH2)4CO(CH2)2COO.CH2
" ·CH 70.3%
" ·CH2

Triglicérido del ácido licánico. P.M. =914

CH3(CH2)4CH=CH.CH2.CH=CH(CH2)7COO.CH2
" ·CH 7.3%
" ·CH2

Triglicérido del ácido linoléico. P.M. =878

—CH3(CH2)14.CH=CH.COO.CH2
" ·CH 5.2%
" ·CH2

Triglicérido del ácido oléico. P.M. =884

CH3(CH2)3(CH=CH)3(CH2)7.COO.CH2
" .CH 1.5%
" .CH2

Triglicérido del ácido elaosteárico. P.M. =872

Siendo completa la sulfonación, cada uno de los grupos —CH=CH— quedaría saturado en la siguiente forma:

$$\begin{array}{cc} -CH & CH- \\ | & | \\ SO_3H & OH \end{array}$$

Así, tomando como ejemplo al ácido licánico:

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_3(CH- \quad CH)_3(CH_2)_4CO(CH_2)_2COO.CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad SO_3H \quad OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad .CH \quad P.M. = 1796 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad .CH_2 \end{array}$$

Para el cálculo de SO_3 orgánicamente combinado en este compuesto, se toman en cuenta las 9 moléculas de SO_3 que contiene; además, considerando que el ácido licánico se encuentra en un 70.3% en el aceite, se tiene:

$$\frac{1796}{9SO_3} = \frac{100}{x} \qquad \frac{100}{x} = \frac{70.3}{x}$$

de donde:

$$y = \frac{70.3 \times 720}{1796} = 28.2\% \text{ de } SO_3$$

Haciendo el mismo cálculo para los restantes ácidos, se puede resumir en las siguientes ecuaciones:

$\%SO_3$ teórico en el aceite $= \sum \%SO_3$ teórico orgánicamente combinado en cada uno de los triglecéridos.

Representando por x a cada uno de los términos del segundo miembro, en esta última ecuación, se tiene:

$$x = \frac{A \times B}{C}$$

A = número de moléculas de SO_3 presentes en el triglicérido sulfonado.

B = porciento del ácido no saturado.

C = peso molecular del triglicérido totalmente sulfonado.

Resolviendo para cada ácido y ordenando los datos:

% SO_3 en el licánico	=	28.2
„ „ „ linoléico	=	2.4
„ „ „ oléico	=	1.1
„ „ „ elaeosteárico	=	0.6
% SO_3 en el aceite	=	32.3

Teniendo en cuenta que el aceite sulfonado contiene 29% de agua y 7.2% de cenizas, el dato práctico encontrado para el SO_3 orgánicamente combinado en el aceite, corresponde a 28.6%. Finalmente se tiene:

$$\frac{100}{32.3} = \frac{x}{28.6}$$

$$x = 88.5\ \%$$

Este último dato es el rendimiento obtenido en la sulfonación del aceite, considerando el SO_3 orgánicamente combinado.

B.—A continuación se indica el cálculo del rendimiento, con respecto a las dobles ligaduras, según los datos obtenidos en la determinación de los índices de iodo.

A partir del quinto día, el aceite sulfonado tiene un índice de iodo más o menos constante, cuyo promedio es 16.5. El valor del índice de iodo determinado al aceite sin sulfonar fue 153.8, que se considera corresponde a tres dobles ligaduras; de lo expuesto se tiene:

Indice de iodo	Dobles ligaduras
153.8	3
16.5	x = 0.32

Se deduce que, el número de dobles ligaduras saturadas con la sulfonación es 2.68 y, el rendimiento:

$$x = \frac{2.68 \times 100}{3} = 89.3\ \%$$

APLICACIONES INTDUSTRIALES

Las aplicaciones industriales que este aceite sulfonado pueda tener, se deducen de sus propiedades como penetrante, de tergente y emulsificante.

Puede considerarse como un agente humectante, ya que, recurriendo a la literatura se encuentra que los agentes humectantes son sustancias compuestas de una cadena hidrocarbonada de longitud variable, la cual es más o menos fuertemente hidrofóbica y de uno o más grupos de naturaleza fuertemente hidrofílica que actúan como grupos solubilizantes del compuesto. La molécula resultante es, por lo tanto, capaz de orientarse en una interfase, de tal manera que la cadena es atraída por cualquier materia hidrofóbica y el otro extremo libre, se une a cualquier sustancia suficientemente hidrofílica; esta explicación es aplicable a la penetracón. La porción hidrocarbonada de estos agentes es, generalmente, una cadena larga sin ramificaciones o un anillo aromático alquilado.

A continuación se anota una clasificación,, considerada como la más sencilla y al mismo tiempo, más elástica y comprensible. Muchos grupos se omiten de la lista, pero, generalmente se encuentra que tales grupos son compuestos y pueden descomponerse en dos o más de los siguientes mencionados:

1.—Grupos que contienen O, o S. con o sin H.

—C= O — OH, —SH

2.—Grupos que contienen N:

— CN, —CNS, —NO2, —NH2.

3.—Grupos que contienen S yO, oP y O.

—SO3H, —SO4H, S2OH, —PO4H2, —PO3H2, —OS2O2H.

4.—Grupos que contienen un halógeno:

Cl, Br, I.

Estos son los esenciales de cada uno de los agrupamientos hidrofílicos usados en los agentes humectantes.

Para llevar el nombre de agentes humectantes, dos factores son de vital importancia:

a).—La solubilidad.

b).—El equilibrio.

La solubilidad en el agua de una cadena o anillo hidrocarbonado puede obtenerse de varias maneras: por la introducción de un grupo fuertemente solubilizante, tal como SO3H o SO4H, o por la combinación de grupos, como en las sales alquilmetálicas, amidas, sulfon-amidas, mono, di y tri-oxihidro alquil aminas.

La solubilidad puede modificarse, manteniendo constante el grupo hidrofílico y variando la porción hidrocarbonada o insertando dobles ligaduras, lo cual conduce naturalmente al segundo factor de importancia en un agente humectante, llamado equilibrio.

El equilibrio y la solubilidad se relacionan entre si, pero no son sinónimos. El ácido acético es soluble en agua, pero no puede ensiderarse como un agente humectante.

Para comprender mejor los factores que conducen a la producción de más y más agentes humectantes complejos, aparte de las patentes preexistentes, es conveniente considerar un ácido graso simple de la serie alifática:

CH3(CH2)xCOOH

Cuando x es igual a cero, el ácido graso es completamente miscible con el agua; pero cuando x aumenta a 6, el ácido es más y más insoluble, el grupo hidrofílico presente es incapaz de solubilizar el compuesto y ninguno de estos ácidos funciona como agente humectante. Si se forma alguna sal del ácido $C_8H_{16}O_2$, por ejemplo, la sal de sodio, el ácido se vuelve soluble en agua, tiene una pequeña actividad superficial, pero muestra una tendencia a formar espuma en solución acuosa. Cuando x es igual a 8, hay una evidencia definida de comportamiento coloidal y la existencia de propiedades jabonosas. Los ácidos láurico y mirístico (C12 y C14) forman los mejores jabones y agentes humectantes de la serie saturada y la solubilidad de las sales metálicas es elevada Cuando x vale 14, 16 o más, la solubilidad de la sal decrece, siendo el estearato de sodio sólo ligeramente soluble en agua fría.

La introducción de dobles ligaduras en los ácidos saturados, produce una mayor solubilidad, manteniendo buen poder humectante. Así, del ácido esteárico, se deriva el ácipetroselínico, introduciendo una doble ligadura en la posición 6:7, cuya sal de sodio es más soluble; llevando la doble ligadura a la posición 9:10 se obtiene el oleato de sodio aún más soluble. La introducción de más dobles ligaduras como en los ácidos linoléico y linolénico aumenta la solubilidad pero el poder humectante no es tan bueno; probablemente debido a un desequilibrio del jabón, ya que las dobles ligaduras son definidamente hidrofílicas y de aquí, habrá una tendencia a ser atraída la porción hidro carbonada por la fase acuosa.

Los poderes humectante y penetrante disminuyen, y el poder detergente aumenta, con los alcoholes saturados sulfatados desde C12 a C18 la resistencia al agua dura disminuye con el aumento del número de átomos de carbono. Esto es prácticamente aplicable no sólo para estos sulfatos, sino para todos los agentes humectantes, incluyendo las sales de ácidos grasos y de ácidos sulfónicos.

A causa de la gran estabilidad química de esta clase de compuestos, así como la gran variedad ahora en uso, el consumidor ha encontrado más conveniente medir las propiedades físicas de estos cuerpos o de sus efectos físicos en su uso, en vez de su valoración por métodos de análisis químico.

La literatura contiene un gran número de métodos para la determinación del poder humectante de los agentes de acción superficial.

Diferentes autores han encontrado de más utilidad, la Prueba de Humectación por medio del Disco de Lona (Canvas), tanto por su eficiencia como por el ahorro de tiempo.

Esta prueba consiste escencialmente en lo siguiente: medida del tiempo de hundimiento de un disco de lona No. 6 Mount Vernon, de una pulgada de diámetro, bajo definidas condiciones de temperatura, pH, concentración del humectante.

PRUEBA DE PENETRACION VERIFICADAS CON EL ACEITE DE CACAHUANANCHE SULFONADO

Concentración	Temperatura °C.	PH	Tiempo.
0.1%	20	7	11' 16"
	30		11' 0"
	40		10' 08"
	50		9' 26"
	60		8' 41"
0.25%	20	7.5	6' 36"
	30		6' 0"
	40		5' 32"
	50		4' 46"
	60		4' 02"
0.5 %	20	8.5	6' 01"
	30		5' 30"
	40		4' 57"
	50		4' 20"
	60		3' 12"
1.0 %	20	9.0	1' 58"
	30		1' 42"
	40		1' 30"
	50		1' 16"
	60		1' 02"

APLICACION DEL ACEITE DE CACAHUANANCHE SULFONADO, COMO DETERGENTE

Mecanismo de la acción detergente.—La acción de un detergente se considera como la eliminación de aceite o grasa de una fibra (u otro material sólido). En muchos procesos de la industria textil, este es el objeto principal al usar los detergentes. En el trabajo de lavado, sin embargo, el objeto es la eliminación de una gran variedad de sustancias que pueden incluirse bajo el nombre de "sucio".

Si se observa al microscopio la eliminación del aceite de una fibra por un detergente, se encontrará que el aceite, el cual se encontraba formando una capa que cubría la superficie, se une al principio formando glóbulos. Estos son generalmente grandes y pueden medir al rededor de 50 micras de diámetro. (Son tan grandes que se eliminan expontáneamente por el movimiento Browniano, pero son facilmente separados de la fibra por una ligera agitación mecánica. De esta manera, la agitación interviene en todos los procesos detergentes). Por lo tanto, el primer paso de la acción detergente, es desplazar el aceite sobre la fibra por la solución detergente.

Como se observa, no solamente se trata del poder emulsificante del detergente, sino de los grados relativos de atracción de la solución detergente y del aceite por la fibra.

Características de las moléculas detergentes.—Los detergentes son en general moléculas de cadena larga ionizables, de las cuales, el anión o el catión, es "anfipático". Esta palabra ha sido introducida convenientemente en la actualidad por G. S. Hartley, para describir una propiedad esencial de atles iones, significa que el ión tiene una dualidad o afinidad asimétrica uno de sus extremos es afín para el agua y el otro tiene una repulsibilidad para ella. La cadena larga es generalmente parafínica. La parte ionizable, que atrae al agua, puede ser un grupo COONa (como en el caso de los jabones ordinarios), un grupo OSO3Na (como en los alquil sulfatos) o un grupo SO3Na (como en los sulfonatos).

Como consecuencia de su naturaleza anfipática, tales sustancias forman micelas en solución. En el caso de sales de cadena parafínica, hay una concentración crítica para cada sustancia,

sobre la cual empieza la formación de micelas. Hay también una temperatura justamente marcada, sobre la cual aumenta considerablemente la solubilidad.

Otra consecuencia de su naturaleza anfipática, es la adsorpción de estos iones de cadena larga con el consiguiente descenso de la tensión superficial. Cuando la solución detergente se pone en contacto con el aceite, los iones son adsorbidos en la interface aceite-agua con la introducción del agua en la solución acuosa y con las cadenas parafínicas en el aceite. Los iones pequeños (iones de sodio) permanecen en el agua de modo que el aceite parece introducido. El resultado de esto junto con el descenso de la tensión superficial, es que el aceite llega a ser emulsionado cuando se aplica una agitación mecánica conveniente. En casos extremos, la emulsificación puede ser expontanea.

La cantidad adsorbida de una concentración dada de un detergente será mayor cuanto sea más larga la cadena. La acción detergente sólo es intensa cuando la cadena es suficientemente larga. Es apreciable en los jabones ordinarios cuando la longitud de su cadena es de 12 átomos de carbono. Donnan y Potts encontraron que para una buena emulsificación, esta es también la longitud más corta.

DETERMINACION PRACTICA DEL PODER DETERGENTE DEL ACEITE DE CACAHUANANCHE SULFONADO

El poder detergente en por ciento se obtiene enjuagando con dicha sustancia una muestra de lana y dividiendo el peso de la grasa removida por el peso total de de la grasa inicial.

1o.—Grasa total en la lana.

Se prensa diez veces contra el fondo de una probeta que contiene 100 cc. de éter de petróleo una muestra de 5 g. de lana. Se toman 50 cc. se evapora el éter, se seca y se pesa.

2o.—Enjuagado con el detergente.

Se agita durante un minuto en tres baños sucesivos de 500 cc. de una solución de 0.1% del detergente y 0.1% de carbonato de sodio, a 49°C, una muestra de 25 g. de lana. Entre un baño y otro se exprime. Luego se enjuaga dos veces en agua a 44°C y se seca a 82°C.

Una vez seca la lana se repite la primera determinación.

Cálculos.

1o.—Cantidad de grasa total:

Peso del vaso con grasa	=	40.2236
Peso del vaso	=	40.0713
		0.1523

2o.—Cantidad de grasa después del enjuagado:

Peso del vaso con grasa	=	35.8309
Peso del vaso	=	35.7992
		0.0317

Cantidad de grasa removida por el detergente:

$$0.1523 - 0.0317 = 0.1206 \text{ g.}$$

De donde: Poder detergente = 79.2%.

Otras aplicaciones que puede tener el aceite sulfonado:

En la industria de la curtiduría también puede tener aplicación el aceite de cacahuananche sulfonado, como suavizante y emulsificante.

Teniendo en cuenta la solubilidad de diversos disolventes orgánicos en los modernos detergentes sintéticos del tipo de una sal de cadena parafínica, también es de esperarse su aplicación en este ramo. Esta acción solvente es distinta de la acción emulsificante, la cual también poseen cuando las sustancias orgánicas son líquidas.

Ejemplos familiares de tales soluciones son las soluciones concentradas de jabón en las cuales se disuelven volúmenes considerables de ciclohexanol y sustancias similares, se conocen bajo nombres diferentes y parece que poseen mejores propiedades detergentes y otras ventajas sobre los jabones ordinarios. Otro ejemplo es la solución de agua, jabón y cresoles, ampliamente usada como un desinfectante, bajo el nombre de "lysol".

El aumento de la acción detergente, cuando se disuelve una sustancia anfipática no electrolita, tal como el ciclohexanol, aparece como muy probable; pero ninguna investigación científica a este respecto parece haberse hecho.

V.-CONCLUSIONES

RESUMEN:

1.—La parte experimental del presente trabajo se efectuó sobre el aceite de cacahuananche que se produce en Iguala, Estado de Guerrero.

2.—Se determinaron sus características, tanto físicas como químicas. Los métodos empleados, así como los resultados obtenidos, quedan incluídos en el Capítulo II.

3.—Los métodos de sulfonación utilizados para tratar de sulfonar este aceite y que dieron resultados negativos, se han anotado, en forma esquemática, en el Capítulo III.

4.—Se encontró el método, posiblemente el más adecuado, para sulfonar el aceite de cacahuananche. Su descripción se encuentra en el Capítulo III.

5.—El máximo grado de sulfonación se determinó recurriendo a los índices de iodo de cada una de las porciones separadas en intervalos de 24 horas. Capítulo III.

6.—Las pruebas de laboratorio hechas sobre el producto obtenido se desarrollan en los Capítulos III y IV.

7.—El cálculo del rendimiento de sulfonación se hizo, considerando el por ciento de SO_3 orgánicamente combinado y, también, con respecto al número de dobles ligaduras saturadas, según los datos obtenidos en la determinación de su índice de iodo. Capítulo IV.

8.—El poder penetrante del producto obtenido es bajo, probablemente debido a la posición que tienen en la molécula los grupos hidrofílicos. En cambio, se encontró que, su poder detergente es bastante bueno.

Conclusión:

EL ACEITE DE CACAHUANANCHE SI SE PUEDE SULFONAR

REFERENCIAS

1.—SULPHATED OILS AND ALLIED PRODUCTS. Donald Burton y George F. Robertshaw., London. A. Harvey, Publisher. 17, Leathermarket Street. 1939.

2.—TEXTILHILFSMITTEL. A. Chwaler. Wien Verlag von Julius Springer. 1939. Reproduction Edwards Brothers Inc. Publishers Ann Arbor Michigan, 1943.

3.—PLANAS UTILES DE MEXICO. M. Martínez. Segunda Edición. México. 1936.,

4.—VEGETABLE FATS AND OILS. G. S. Jamieson. Second Edition, Reinhlod Publishing Corporation. New York, 1943.

5.—QUIMICA ORGANICA. M. García Junco. Tercera Edición. México 1941.

6.—THE CHEMICAL CONSTITUTION OF NATURAL FATS Hilditch New York, John Wiley ans Sons. Inc. 1944.

7.—UNIT PROCESSES IN ORGANIC SYNTHESIS, P. H. Groggins. Mc. Graw Hill Book Co. Inc. New York. 1938.

8.—QUIMICA ANALITICA, F. P. Treadwell. Manuel Marín. Barcelona. 1942,

9.—ORGANIC CHEMISTRY. L. F. Fieser, D. C. Heath and Company. Boston, 1944.

10.—QUIMICA ORGANICA. A. F. Holleman. Tercera Edición Española, Décimoactava Edición Alemana. Barcelona. 1936.

11.—LES METHODES DE LA CHIMIE ORGANIQUE. Th. Weyl. Tome III. Deuxiéme Partie. París. Dunod, Editeur. 1923.

12.—COMERCIAL METHODS OF ANALYSIS. F. D. Snell and F. M. Biffen. Mc. Graw. Hill Book Co. New York. 1944.

13.—ALLEN'S COMERCIAL ORGANIC ANALYSIS. Volúmen II. Quinta Edición. The Blakeston Company. Philadelphia. 1944.

14.—WETTING AND DETERGENCY, W. Clayton. Segunda Edición. Chemical Publishing Company of New Yorw Inc.

15.—THE CANVAS DISC WETTING TEST. H. Seyferth and O. M., Morgan. Dyestuffs. September 1938. Vol, 35 No. 7.

16.—SURFACE ACTIVE CHEMICALS. G. A. Thomas, "The Bleaching Dyeing and Fiinishing Handbook" Mc. Graw Hill Book Co. Inc. New York. 1939.

17.—CHEMICAL ABSTRACTS. 1939, Pags. 286, 335, 471.

18.—Berchet y Carothers. J. AM. CHEM, SOC, 55, 2004, 1933.
Coffman y Carothers. J. AM, CHEM. SOC. 55, 2043, 1933.